

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-188084

(43) Date of publication of application : 05.07.2002

---

(51) Int.CI. C09K 11/08  
C09K 11/84

---

(21) Application number : 2000-386291 (71) Applicant : TOSHIBA CORP  
TOSHIBA ELECTRONIC  
ENGINEERING CORP

(22) Date of filing : 20.12.2000 (72) Inventor : TERAJIMA KENJI  
SUDO NOBUYUKI

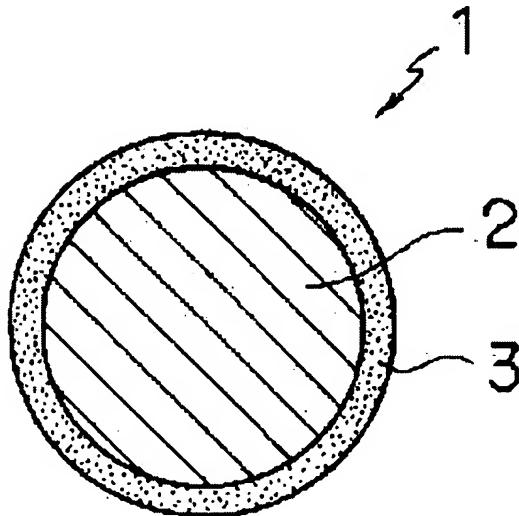
---

(54) RED LIGHT-EMITTING PHOSPHOR AND LIGHT-EMITTING APPARATUS USING THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a red light-emitting phosphor with which a red light can be efficiently obtained when activated with a long-wavelength UV light, etc., characteristics of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu, Sm phosphor (red light-emitting phosphor) are utilized, agglomeration caused by moisture absorption, etc., in storage is prevented and an excellent dispersibility is retained for a long period of time.

SOLUTION: This red light-emitting phosphor 1 is obtained by sticking the surface of a phosphor particle 2 composed of lanthanum oxysulfide phosphor ((La<sub>1-x-y</sub>Eu<sub>x</sub>Sm<sub>y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (0.01≤x≤0.15, 0.0001≤y≤0.03) activated by trivalent europium and samarium with a metal oxide to form a moistureproof layer 3. An oxide containing at least one kind selected from Al, Si, Y, Gd, Lu, Ti, Nb, Ta and Zn is used as the moistureproof layer 3. The metal oxide in the mass ratio to the phosphor particle 2 in the range of 0.01-



5% is stuck to the particle.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 17.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-188084

(P2002-188084A)

(43)公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 09 K 11/08  
11/84

識別記号

CPD

F I

C 09 K 11/08  
11/84

デマコ-ド(参考)

G 4H001  
CPD

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

特願2000-386291(P2000-386291)

(22)出願日

平成12年12月20日(2000.12.20)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(71)出願人 000221339

東芝電子エンジニアリング株式会社

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地

(72)発明者 寺島 賢二

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

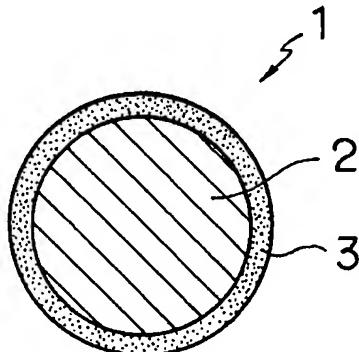
最終頁に続く

(54)【発明の名称】赤色発光蛍光体とそれを用いた発光装置

(57)【要約】

【課題】長波長紫外線などで励起した際に赤色光を効率よく得ることができる、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S} : \text{Eu}, \text{Sm}$ 蛍光体(赤色発光蛍光体)の特徴を活かした上で、保管時の吸湿などによる凝集を防ぎ、良好な分散性を長期間にわたって保持させる。

【解決手段】赤色発光蛍光体1は、3価のユーロピウムおよびサマリウムで付活された酸硫化ランタン蛍光体( $(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Sm}_y)_2\text{O}_2\text{S}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.15$ ,  $0.0001 \leq y \leq 0.03$ ))からなる蛍光体粒子2の表面に、金属酸化物を付着させて防湿層3を形成したものである。防湿層3には、Al、Si、Y、Gd、Lu、Ti、Nb、TaおよびZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む酸化物などが用いられ、このような金属酸化物は蛍光体粒子2に対して質量比で0.01~5%の範囲で付着させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 3価のユーロピウムおよびサマリウムで付活された酸硫化ランタン蛍光体からなる蛍光体粒子と、

前記蛍光体粒子の表面に付着された金属酸化物からなる防湿層とを具備することを特徴とする赤色発光蛍光体。

【請求項2】 請求項1記載の赤色発光蛍光体において、

前記酸硫化ランタン蛍光体は、

一般式： $(La_{1-x-y}Eu_xSm_y)_2O_2S$

(式中、 $x$ および $y$ はそれぞれ $0.01 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.03$ を満足する数である)で表される組成を有することを特徴とする赤色発光蛍光体。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の赤色発光蛍光体において、

前記金属酸化物は、Al、Si、Y、Gd、Lu、Ti、Nb、TaおよびZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む酸化物であることを特徴とする赤色発光蛍光体。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれか1項記載の赤色発光蛍光体において、

前記金属酸化物は、前記蛍光体粒子に対して質量比で0.01~5%の範囲で付着されていることを特徴とする赤色発光蛍光体。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれか1項記載の赤色発光蛍光体において、

前記酸硫化ランタン蛍光体は、Laの30mol%以下がYおよびGdから選ばれる少なくとも1種で置換されることを特徴とする赤色発光蛍光体。

【請求項6】 請求項1ないし請求項5のいずれか1項記載の赤色発光蛍光体において、

前記酸硫化ランタン蛍光体は、波長270~395nmの紫外線で励起した際に赤色光を発光することを特徴とする赤色発光蛍光体。

【請求項7】 請求項1ないし請求項5のいずれか1項記載の赤色発光蛍光体において、

前記酸硫化ランタン蛍光体は、波長350~390nmの長波長紫外線で励起した際に赤色光を発光することを特徴とする赤色発光蛍光体。

【請求項8】 紫外線を放射する光源と、

請求項1ないし請求項5のいずれか1項記載の赤色発光蛍光体を含み、かつ前記光源からの紫外線により励起されて可視光を発光させる発光装置用蛍光体を有する発光部とを具備することを特徴とする発光装置。

【請求項9】 請求項8記載の発光装置において、

前記発光装置用蛍光体は前記赤色発光蛍光体に加えて、青色発光蛍光体および緑色発光蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

【請求項10】 請求項8または請求項9記載の発光装置において、

前記発光装置は、前記光源として波長350~390nmの長波長紫外線を放射する窒化物系化合物半導体層を有する発光チップを具備するLEDランプであることを特徴とする発光装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LEDランプなどの発光装置に用いられる赤色発光蛍光体とそれを用いた発光装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】発光ダイオード(LED)を用いたLEDランプは、携帯機器、PC周辺機器、OA機器、各種スイッチ、バックライト用光源、表示板などの各種表示装置に用いられている。LEDチップは半導体素子であるために、長寿命でかつ信頼性が高く、光源として用いた場合にその交換作業が軽減されることから、種々の用途への応用が試みられている。

【0003】LEDランプを種々の用途に適用する場合、特に1個のLEDランプで白色発光を得ることが重要となる。そこで、LEDチップの表面に青色、緑色および赤色発光蛍光体を塗布したり、あるいはLEDを構成する樹脂中に各色発光の蛍光体粉末を含有させることによって、1個のLEDランプから白色発光を取り出すことが試みられている。また、最近では色彩感覚が豊かになり、各種表示装置にも微妙な色合い(色再現性)が要求されるようになってきたことから、1個のLEDランプから白色発光のみならず、任意の中間色の発光を取り出すことが試みられている。

【0004】上記したようなLEDランプにおいては、光源として波長370nm前後の長波長紫外線を放射するLEDチップ(例えば発光層としてGaN系化合物半導体層を有するLEDチップ)が用いられている。このため、LEDランプに用いられる蛍光体には、上記したような長波長の紫外線をよく吸収し、かつ効率よく可視光を発光するものが求められている。

【0005】ところで、長波長紫外線で励起される各色発光の蛍光体のうち、赤色発光蛍光体は他の発光色(青色や緑色)の蛍光体に比べて、波長370nm前後の長波長紫外線の吸収が弱いことが問題となっていた。このような点に対して、特開平11-246857号公報には、3価のユーロピウム(Eu)およびサマリウム(Sm)で付活された酸硫化ランタン( $La_2O_2S : Eu, Sm$ )蛍光体が、波長370nm前後の長波長紫外線を効率的に吸収し、これによりピーク波長が625nm付近の赤色発光が効率よく得られることが記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、3価のEuおよびSmで付活された酸硫化ランタン( $La_2O_2S : Eu, Sm$ )蛍光体は、波長370nm前後の長波長紫外線を効率的に吸収し、ピーク波長が625nm付近の赤

色光を効率よく発光することから、LEDランプなどに用いられる赤色発光蛍光体として期待されている。

【0007】しかしながら、上記した  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Eu}, \text{Sm}$  蛍光体は若干の吸湿性を有することから、例えば長期間保管した際に蛍光体粒子が凝集しやすいという問題を有している。赤色発光の蛍光体粒子が凝集すると、例えば白色光のLEDランプを作製する際に、樹脂中に赤色発光の蛍光体粉末を均一に分散させることができず、これによりLEDランプからの発光にムラが生じてしまう。すなわち、LEDランプから発光される白色光の色温度にバラツキが生じてしまい、これがLEDランプの品質低下要因となっている。

【0008】本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、例えば長波長紫外線で励起した際に赤色光が効率よく得られる  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Eu}, \text{Sm}$  蛍光体の特徴を活かした上で、保管時の吸湿などによる凝集を防ぎ、良好な分散性を長期間にわたって保持することを可能にした赤色発光蛍光体を提供することを目的としており、さらにそのような赤色発光蛍光体を用いることによって、発光特性や製造性を改善した発光装置を提供することを目的としている。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の赤色発光蛍光体は、請求項1に記載したように、3価のユーロピウムおよびサマリウムで付活された酸硫化ランタン蛍光体からなる蛍光体粒子と、前記蛍光体粒子の表面に付着された金属酸化物からなる防湿層とを具備することを特徴としている。

【0010】本発明で用いる酸硫化ランタン蛍光体は、例えば請求項2に記載したように、

一般式：  $(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Sm}_y)_2\text{O}_2\text{S}$

(式中、 $x$ および $y$ はそれぞれ $0.01 \leq x \leq 0.15, 0.0001 \leq y \leq 0.03$ を満足する数である) で表される組成を有するものである。

【0011】本発明の赤色発光蛍光体においては、例えば波長370nm前後の長波長の紫外線を効率的に吸収して赤色光を効率よく発光する、3価のユーロピウムおよびサマリウム付活酸硫化ランタン蛍光体からなる蛍光体粒子の表面に、金属酸化物からなる防湿層を形成している。金属酸化物からなる防湿層は、蛍光体粒子が水分を吸収することを防ぐと共に、蛍光体粒子の分散性を向上させる機能を有する。このような防湿層によって、3価のユーロピウムおよびサマリウム付活酸硫化ランタン蛍光体からなる蛍光体粒子の発光特性を維持した上で、蛍光体粒子の凝集を抑制し、良好な分散性を長期間にわたって保持することが可能となる。

【0012】本発明の赤色発光蛍光体において、防湿層を構成する金属酸化物には防湿性に優れ、かつ発光特性を実質的に有しないものが用いられ、具体的には請求項3に記載したように、Al、Si、Y、Gd、Lu、T

i、Nb、TaおよびZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む酸化物を用いることが好ましい。さらに、金属酸化物は請求項4に記載したように、蛍光体粒子に対して質量比で0.01～5%の範囲で付着させることが好ましい。

【0013】また、本発明の赤色発光蛍光体は、請求項6に記載したように、波長270～395nmの紫外線で励起した際に赤色光を発光するものである。特に、本発明の赤色発光蛍光体は、請求項7に記載したように、波長350～390nmの長波長紫外線で励起した際の赤色光の発光効率に優れるものである。

【0014】本発明の発光装置は、請求項8に記載したように、紫外線を放射する光源と、上記した本発明の赤色発光蛍光体を含み、かつ前記光源からの紫外線により励起されて可視光を発光させる発光装置用蛍光体を有する発光部とを具備することを特徴としている。

【0015】本発明の発光装置において、上記した発光部は請求項9に記載したように、本発明の赤色発光蛍光体に加えて、青色発光蛍光体および緑色発光蛍光体を含む発光装置用蛍光体を用いることができる。また、本発明の発光装置の具体例としては、請求項10に記載したように、光源として波長350～390nmの長波長紫外線を放射する窒化物系化合物半導体層を有する発光チップを具備するLEDランプなどが挙げられる。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0017】図1は本発明の一実施形態による赤色発光蛍光体の構成を模式的に示す断面図である。同図に示す赤色発光蛍光体1は、3価のユーロピウム(Eu)およびサマリウム(Sm)で付活された酸硫化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ )蛍光体からなる蛍光体粒子2を有している。

【0018】蛍光体粒子2を構成する酸硫化ランタン蛍光体は、例えば

一般式： $(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Sm}_y)_2\text{O}_2\text{S} \quad \dots(1)$

(式中、 $x$ および $y$ はそれぞれ $0.01 \leq x \leq 0.15, 0.0001 \leq y \leq 0.03$ を満足する数である) で実質的に表される組成を有するものである。

【0019】ここで、3価のユーロピウム(Eu)は、蛍光体母体としての酸硫化ランタンの発光効率を高める付活剤であり、上記(1)式の $x$ の値として $0.01 \sim 0.15$ の範囲で含有させることが好ましい。Euの含有量を示す $x$ の値が0.01未満であると、発光効率の改善効果が少なく、十分な輝度を得ることができないおそれがある。一方、 $x$ の値が0.15を超えると濃度消光などにより輝度が低下する。 $x$ の値は $0.03 \sim 0.08$ の範囲とすることがさらに好ましい。

【0020】サマリウム(Sm)は付活剤として機能する他に、酸硫化ランタンを母体とする蛍光体の励起スペクトルを長波長側にシフトさせる作用を有する。これに

よって、例えば波長350～390nmの長波長紫外線の吸収効率が改善され、そのような長波長紫外線で励起した際の発光効率を向上させることができる。Smは(1)式のyの値として0.0001～0.03の範囲で含有させることが好ましい。yの値が0.0001未満であると、励起スペクトル波長を長波長側にシフトさせる効果が十分に得られないおそれがある。一方、yの値が0.03を超えると蛍光体の発光効率を逆に阻害することになる。yの値は0.001～0.01の範囲とすることがさらに好ましい。

【0021】また、蛍光体母体としての酸硫化ランタンにおいて、ランタン(La)の一部はイットリウム(Y)およびガドリニウム(Gd)から選ばれる少なくとも1種の元素、具体的にはY、Gd、Y+Gdのいずれかにより置換してもよい。YやGdは蛍光体中に固溶することにより、赤色領域における発光エネルギーを高める効果を示す。ただし、YやGdによるLaの置換量が多すぎると、結晶の歪みが無視できなくなり、逆に発光強度が低下するため、YやGdによる置換量はLaの30モル%以下とすることが好ましい。より好ましい置換量は5～20モル%の範囲である。

【0022】蛍光体粒子2を構成する3価のEuおよびSm付活酸硫化ランタン蛍光体は、波長270～395nmの紫外線、特に波長350～390nmの長波長紫外線を効率よく吸収する。従って、そのような紫外線（特に長波長紫外線）で励起した際に、例えばピーク波長が625nm付近の赤色光を効率よく得ることができ、各種表示装置用の赤色発光蛍光体などとして有用なものである。

【0023】そして、本発明の赤色発光蛍光体1においては、上記した3価のEuおよびSm付活の酸硫化ランタン蛍光体からなる蛍光体粒子2の表面に金属酸化物を付着させており、この蛍光体粒子2の表面に付着された金属酸化物が防湿層3を形成している。

【0024】防湿層3を構成する金属酸化物には、それ自体の安定性および防湿性が高く、かつ発光特性を実質的に有しない酸化物が用いられる。このような金属酸化物としては、Al、Si、Y、Gd、Lu、Ti、Nb、TaおよびZnから選ばれる金属元素を含む酸化物が例示され、これら金属元素を1種以上含む酸化物を用いることが好ましい。

【0025】金属酸化物からなる防湿層3は、例えば金属酸化物の微粒子を蛍光体粒子2の表面に付着せたり、また蛍光体粒子2の表面を金属酸化物の被膜（超微粒子層などによる略被膜状のものを含む）で覆うことにより形成されるものである。このような防湿層3を蛍光体粒子2の表面に形成することによって、例えば赤色発光蛍光体1を長期間保管した場合においても、蛍光体粒子2が水分を吸収して凝集することを防ぐことが可能となる。

【0026】上記したように、金属酸化物からなる防湿層3は、蛍光体粒子2が水分を吸収することを妨げる機

能を有するため、例えば保管後における蛍光体粒子2の凝集を確実に抑制することができる。さらに、防湿層3としての金属酸化物は、蛍光体粒子2の分散性の向上に対しても有効に作用する。

【0027】このような防湿層3の凝集防止効果および分散性向上効果などに基づいて、本発明の赤色発光蛍光体1を用いてLEDランプなどを作製する際に、長期間保存後においても赤色発光蛍光体1を樹脂中に均一に分散させることができるとなる。従って、発光ムラのないLEDランプ、言い換えると発光の色温度が均一なLEDランプを提供することができる。このようなLEDランプの品質改善効果は、本発明の赤色発光蛍光体1を青色および緑色発光蛍光体と混合し、このような混合蛍光体を使用して白色発光のLEDランプを作製する際に、特に顕著に得ることができる。

【0028】上述したような防湿層3は、それを構成する金属酸化物を蛍光体粒子2に対して質量比で0.01～5%の範囲で付着させて形成するが好ましい。蛍光体粒子2に対して金属酸化物の付着量が0.01質量%未満であると、上記した凝集防止効果や分散性向上効果などを十分に得ることができないおそれがある。一方、防湿層3は基本的には蛍光体粒子2の発光を妨げるものであるため、そのような金属酸化物の付着量が5質量%を超えると、赤色発光蛍光体1の発光出力の低下が著しくなって実用性が低下する。金属酸化物の蛍光体粒子2に対する付着量は、質量比で0.05～1%の範囲とすることがより好ましい。なお、本発明における金属酸化物の種類と量はICP発光分析法で測定する。ただし、母合金にYあるいはGdが含まれる場合にはEPMAで測定する。

【0029】金属酸化物からなる防湿層3は、例えば以下に示す微粒子法や溶液法などにより形成することができる。微粒子法においては、まず金属酸化物の微粉末を水中に分散させ、この分散液中に3価のEuおよびSm付活酸硫化ランタン蛍光体粉末、さらに必要に応じて有機高分子系バインダなどを加えて十分に搅拌する。この懸濁液をろ過した後に加熱乾燥させることによって、3価のEuおよびSm付活の酸硫化ランタン蛍光体からなる蛍光体粒子2の表面に金属酸化物からなる防湿層3を形成することができる。このような微粒子法によれば、蛍光体粒子2の表面に金属酸化物微粒子が付着して防湿層3が形成される。

【0030】また、溶液法においては、上記したような金属元素（Al、Si、Y、Gd、Lu、Ti、Nb、Ta、Znなど）を含む硝酸塩や炭酸塩などの水溶性化合物を水中に溶解し、この溶液中に3価のEuおよびSm付活の酸硫化ランタン蛍光体粉末を加えて十分に搅拌する。この混合溶液のpH調整などを行ってゲル状の水酸化物などを生成し、この状態でさらに十分に搅拌した後ろ過し、得られたろ過ケーキを熱処理することによって、3価のEuおよびSm付活の酸硫化ランタン蛍光体

からなる蛍光体粒子2の表面に金属酸化物からなる防湿層3を形成することができる。このような溶液法によれば、蛍光体粒子2の表面を金属酸化物被膜（もしくは超微粒子層）で覆うことができる。

【0031】上述したような本発明の赤色発光蛍光体1は、例えば波長270～395nmの紫外線、特に波長350～390nmの長波長紫外線で励起して可視光を得るような用途、例えば発光装置用蛍光体として好適に用いられるものである。そして、本発明の発光装置は、そのような本発明の赤色発光蛍光体1を少なくとも含む発光装置用蛍光体を用いて構成したものである。

【0032】本発明の発光装置は、上述した本発明の赤色発光蛍光体1を少なくとも含む発光装置用蛍光体を有する発光部に、各種の光源から長波長の紫外線などを照射し、これにより発光部から可視光を得るように構成したものである。このような発光装置の代表例としてはLEDランプが挙げられるが、これ以外にも例えば標識用表示装置（発光装置）などに適用することもできる。

【0033】図2は本発明の発光装置をLEDランプに適用した一実施形態の概略構成を示す断面図である。同図において、11は例えばInGaN活性層を有する中心波長が370nm付近の紫外LEDチップであり、この紫外LEDチップ11はリードフレーム12上に接着剤層13を介して固定されている。また、紫外LEDチップ11とリードフレーム12とは、ボンディングワイヤ14により電気的に接続されている。

【0034】紫外LEDチップ11は、ボンディングワイヤ14などと共に樹脂層15により覆われている。ここで、樹脂層15は紫外LEDチップ11の周囲を覆うプレディップ材16と、このプレディップ材16の周囲を覆うキャスティング材17とを有している。プレディップ材16とキャスティング材17には、透明な樹脂などが用いられる。

【0035】図2に示すLEDランプにおいて、プレディップ材16は前述した本発明の赤色発光蛍光体を少なくとも含む発光装置用蛍光体を含有しており、紫外LEDチップ1から放射された紫外線により励起され、発光装置用蛍光体の種類や混合比率などに応じた可視光を発光させる発光部として機能するものである。なお、発光装置用蛍光体は、プレディップ材16中に含有させて使用することに限られるものではなく、例えば紫外LEDチップ11の発光面に蛍光体層を形成して用いるなど、種々の形態で使用することができる。

【0036】発光装置用蛍光体は、目的とする発光色に応じて、本発明の赤色発光蛍光体に加えて、青色発光蛍光体や緑色発光蛍光体などを混合して用いることができる。この際、本発明の赤色発光蛍光体は分散性に優れることから、青色および緑色発光蛍光体などと混合してプレディップ材16中に分散させる際に、良好な混合状態を維持した上で均一分散させることができる。これによ

って、発光ムラの発生などを抑制することが可能となる。

【0037】上述した発光装置用蛍光体において、青色発光成分および緑色発光成分としての各蛍光体は、特に限定されるものではないが、長波長の紫外線による発光効率に優れる蛍光体を使用することが好ましい。

【0038】例えば、青色発光蛍光体としては、

一般式： $(M_1, Eu)_{10} (PO_4)_6 \cdot Cl_2$

（式中、M1はMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示す）で実質的に表される2価のユーロピウム付活ハロ磷酸塩蛍光体、および

一般式： $a (M_2, Eu) O \cdot b Al_2 O_3$

（式中、M2はMg、Ca、Sr、Ba、Zn、Li、RbおよびCsから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、aおよびbは $a > 0, b > 0, 0.2 \leq a/b \leq 1.5$ を満足する数である）で実質的に表される2価のユーロピウム付活アルミニン酸塩蛍光体から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0039】また、緑色発光成分としては、

一般式： $c (M_2, Eu, Mn) O \cdot d Al_2 O_3$

（式中、M2はMg、Ca、Sr、Ba、Zn、Li、RbおよびCsから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、cおよびdは $c > 0, d > 0, 0.2 \leq c/d \leq 1.5$ を満足する数である）で実質的に表される2価のユーロピウムおよびマンガン付活アルミニン酸塩蛍光体、および

一般式： $(Y_{1-v-w-z} R_v Tb_w Ce_z)_2 O_3 \cdot n SiO_2$

（式中、RはLaおよびGdから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、v、w、zおよびnはそれぞれ $5 \times 10^{-4} \leq v \leq 0.3, 0.05 \leq w \leq 0.3, 0.001 \leq z \leq 0.15, 0.8 \leq n \leq 1.3$ を満足する数である）で実質的に表される3価のテルビウムおよびセリウム付活希土類珪酸塩蛍光体から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0040】上記したような青色および緑色発光蛍光体は、いずれも波長270～395nmの紫外線、特に波長350～390nmの長波長紫外線の吸収効率に優るものであり、従って長波長の紫外線で励起した際に青色光および緑色光を効率よく得ることができる。このような青色および緑色発光蛍光体などを、本発明の赤色発光蛍光体と適宜に組合せて使用することによって、任意の色温度の白色光や紫色、桃色、青緑色などの中間色光を効率よく取り出すことができ、さらには各色の色再現性を大幅に向上させることができるとなる。

【0041】赤色、青色、緑色の各色発光成分の混合比率は、目的とする発光色に応じて適宜設定することができる。例えば、白色光を得る際には質量比で、青色発光成分を65%以下、緑色発光成分を5～65%の範囲、赤色発光成分を15～95%の範囲とすることが好ましい。このような混合比率によれば、例えば色温度2700K前後から800K前後の白色光を任意に得ることができ、さらには従来の波長254nmで励起した三波長蛍光体と遜色のない明

るさが得られる。

【0042】本発明の発光装置は、上述したLEDランプに限られるものではなく、例えば本発明の赤色発光蛍光体を含む発光装置用蛍光体を塗料と共に塗布した発光部と、この発光部に紫外線特に長波長紫外線を照射する光源とを具備する表示装置などにも適用可能である。このような表示装置は標識などに用いられ、その際の光源としてはBaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Pb蛍光体(ピーク波長:353nm)やSrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Eu蛍光体(ピーク波長:370nm)などを用いたブラックライト(蛍光ランプ)が使用される。

#### 【0043】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

#### 【0044】実施例1、比較例1

まず、純水0.2L(リットル)に硝酸イットリウム(Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)0.74gを溶解し、この溶液に3価のEuおよびSm付活酸硫化ランタン蛍光体((La<sub>0.93</sub>Eu<sub>0.06</sub>Sm<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S)粉末100gを添加し、十分に攪拌した。次いで、この分散液に攪拌しながらアンモニア水を滴下し、分散液のpHを9前後に調整した。このpH領域においては、水酸化イットリウムのゲル状物質が得られる。この状態でさらに十分に攪拌した後、純水で洗浄した。この懸濁液を吸引ろ過し、得られたろ過ケーキを40°C×6時間の条件で熱処理することによって、目的とする赤色発光蛍光体を得た。

【0045】このようにして得た赤色発光蛍光体において、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu, Sm蛍光体粒子の表面にはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超微粒子層が付着形成されていた。このY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超微粒子層はおよそ被膜状となっていることをSEMにより確認した。La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu, Sm蛍光体粒子に対するY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の付着量は0.2質量%であった。

【0046】上記した実施例1による赤色発光蛍光体と、蛍光体粒子表面に金属酸化物層を形成していない以外は実施例1と同一の赤色発光蛍光体(比較例1)とを用いて、これらを大気中に種々の時間で放置した後に、下記のようにして各蛍光体の凝集状態を評価した。その結果を表1に示す。

【0047】蛍光体の凝集性評価は以下のようにして実施した。まず、内径15mm、高さ300mmのガラス管内に1.5%のエチルセルロースを溶解したキシレン溶液40ccを入れる。この中に20gの蛍光体粉末を入れ、20分間ガラス管をよく振り、均一な懸濁液を調製する。その後、ガラス管を垂直に保持し、48時間放置した後、沈降した蛍光体層の高さを測定する。1日大気中に放置した本発明の赤色発光蛍光体の高さを基準(10点)とし、高さが1.15倍増す毎にマイナス1点として、蛍光体の凝集状態を評価する。蛍光体が凝集すると分散媒中の分散性が悪くなり、その結果として沈降した蛍光体層の高さが高くなる。

#### 【0048】

##### 【表1】

| 放置日数 | 凝聚状態評価点 |     |     |     |      |
|------|---------|-----|-----|-----|------|
|      | 1日      | 10日 | 30日 | 90日 | 180日 |
| 実施例1 | 10      | 10  | 10  | 10  | 10   |
| 比較例1 | 9       | 9   | 7   | 6   | 5    |

【0049】表1から明らかなように、実施例1による赤色発光蛍光体は、大気中で長時間保管した後においてもほとんど凝聚しておらず、このことから良好な分散性が保たれていることが分かる。

#### 【0050】実施例2、比較例2

まず、純水0.2L(リットル)に粒径50nm前後の酸化アルミニウム(A<sub>1</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>)微粉末を添加して十分に攪拌した。この分散液中に3価のEuおよびSm付活酸硫化ランタン蛍光体((La<sub>0.90</sub>Eu<sub>0.07</sub>Sm<sub>0.03</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S)粉末100gを添加し、さらに十分に攪拌した。次いで、0.1gのアクリルエマルジョンと0.05gのポリアクリル酸アンモニウムを順次添加し、均一に分散させた後、この懸濁液をろ過し、得られたろ過ケーキを120°C×24時間の条件で乾燥させることによって、目的とする赤色発光蛍光体を得た。

【0051】このようにして得た赤色発光蛍光体において、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu, Sm蛍光体粒子の表面にはA<sub>1</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子が付着しており、A<sub>1</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子層が形成されていることをSEMにより確認した。また、La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu, Sm蛍光体粒子に対するA<sub>1</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>の付着量は0.5質量%であった。

【0052】上記した実施例2による赤色発光蛍光体と、蛍光体粒子表面に金属酸化物層を形成していない以外は実施例2と同一の赤色発光蛍光体(比較例2)とを用いて、これらを大気中に種々の時間で放置した後に、実施例1と同様にして蛍光体の凝聚状態を評価した。その結果を表2に示す。

#### 【0053】

##### 【表2】

| 放置日数 | 凝聚状態評価点 |     |     |     |      |
|------|---------|-----|-----|-----|------|
|      | 1日      | 10日 | 30日 | 90日 | 180日 |
| 実施例2 | 10      | 10  | 10  | 9   | 9    |
| 比較例2 | 9       | 9   | 7   | 5   | 5    |

【0054】表2から明らかなように、実施例2による赤色発光蛍光体は、大気中で長時間保管した後においてもほとんど凝聚しておらず、このことから良好な分散性が保たれていることが分かる。

#### 【0055】実施例3～9、比較例3～9

表3に組成を示す3価のEuおよびSm付活酸硫化ランタン蛍光体に対して、それぞれ表3に示す金属酸化物を実施例2と同様にして付着させた後、これら各赤色発光蛍光体の保管後の凝聚状態を実施例1と同様にして評価した。その結果を表4に示す。なお、表中の比較例3～9は、蛍光体粒子表面に金属酸化物層を形成していない

以外は実施例3～9と同一の赤色発光蛍光体であり、これらについても保管後の凝集状態を評価した。

## 【0056】

【表3】

|      | 蛍光体粒子(組成)  | 金属酸化物<br>組成                    | 付着量<br>(質量%) |
|------|--|--------------------------------|--------------|
| 実施例3 | (La <sub>0.899</sub> Eu <sub>0.10</sub> Sm <sub>0.001</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                  | SiO <sub>2</sub>               | 1.0          |
| 比較例3 | (La <sub>0.899</sub> Eu <sub>0.10</sub> Sm <sub>0.001</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                  | —                              | —            |
| 実施例4 | (La <sub>0.8499</sub> Eu <sub>0.15</sub> Sm <sub>0.0001</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                | TiO <sub>2</sub>               | 5.0          |
| 比較例4 | (La <sub>0.8499</sub> Eu <sub>0.15</sub> Sm <sub>0.0001</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                | —                              | —            |
| 実施例5 | (La <sub>0.79</sub> Y <sub>0.10</sub> Eu <sub>0.10</sub> Sm <sub>0.01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S  | ZnO                            | 0.05         |
| 比較例5 | (La <sub>0.79</sub> Y <sub>0.10</sub> Eu <sub>0.10</sub> Sm <sub>0.01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S  | —                              | —            |
| 実施例6 | (La <sub>0.70</sub> Gd <sub>0.20</sub> Eu <sub>0.08</sub> Sm <sub>0.02</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.0          |
| 比較例6 | (La <sub>0.70</sub> Gd <sub>0.20</sub> Eu <sub>0.08</sub> Sm <sub>0.02</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S | —                              | —            |
| 実施例7 | (La <sub>0.989</sub> Eu <sub>0.01</sub> Sm <sub>0.001</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                  | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.01         |
| 比較例7 | (La <sub>0.989</sub> Eu <sub>0.01</sub> Sm <sub>0.001</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                  | —                              | —            |
| 実施例8 | (La <sub>0.879</sub> Eu <sub>0.12</sub> Sm <sub>0.001</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                  | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.5          |
| 比較例8 | (La <sub>0.879</sub> Eu <sub>0.12</sub> Sm <sub>0.001</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                  | —                              | —            |
| 実施例9 | (La <sub>0.94</sub> Eu <sub>0.05</sub> Sm <sub>0.01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                    | Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.1          |
| 比較例9 | (La <sub>0.94</sub> Eu <sub>0.05</sub> Sm <sub>0.01</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S                    | —                              | —            |

## 【0057】

【表4】

| 放置日数 | 凝集状態評価点 |     |     |     |      |
|------|---------|-----|-----|-----|------|
|      | 1日      | 10日 | 30日 | 90日 | 180日 |
| 実施例3 | 10      | 10  | 10  | 10  | 9    |
| 比較例3 | 9       | 9   | 6   | 6   | 5    |
| 実施例4 | 10      | 10  | 10  | 10  | 10   |
| 比較例4 | 9       | 9   | 7   | 6   | 5    |
| 実施例5 | 10      | 10  | 10  | 10  | 9    |
| 比較例5 | 9       | 9   | 8   | 6   | 5    |
| 実施例6 | 10      | 10  | 10  | 10  | 10   |
| 比較例6 | 9       | 9   | 7   | 6   | 5    |
| 実施例7 | 10      | 10  | 10  | 9   | 9    |
| 比較例7 | 9       | 9   | 8   | 6   | 6    |
| 実施例8 | 10      | 10  | 10  | 10  | 9    |
| 比較例8 | 9       | 9   | 8   | 7   | 5    |
| 実施例9 | 10      | 10  | 10  | 10  | 9    |
| 比較例9 | 9       | 9   | 7   | 6   | 5    |

【0058】表4から明らかなように、実施例3～9による各赤色発光蛍光体は、大気中で長時間保管した後においてもほとんど凝集しておらず、このことから良好な分散性が保たれていることが分かる。

## 【0059】実施例10、比較例10

まず、実施例1による赤色発光蛍光体と、(Sr<sub>0.73</sub>Ba<sub>0.22</sub>Ca<sub>0.05</sub>)<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>·Cl<sub>2</sub>:Eu組成の青色発光蛍光体と、3(Ba, Mg)O·8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sub>0.20</sub>, Mn<sub>0.40</sub>組成の緑色発光蛍光体とを用意した。これら各色の蛍光体を、質量比で赤色発光成分が61%、青色発光成分が21%、緑色発光成分が18%となるように秤量し、これらを十分に混合することによって、色温度が6500K前後の白色発光蛍光体を得た。なお、赤色発光蛍光体は90日間保管した後のものを使用した。

【0060】このようにして得た混合蛍光体を用いて、図2に示したLEDランプを作製した。具体的には、上

記した混合蛍光体をプレディップ材6としてのエポキシ樹脂溶液中に分散させ、この樹脂溶液を用いてInGaN活性層を有する紫外LEDチップの周囲を被覆することによって、LEDランプを作製した。このLEDランプの作製工程において、上記した混合蛍光体は樹脂溶液中に均一に分散することを確認した。また、LEDランプの点灯試験を行ったところ、発光ムラの発生は認められず、色温度の均一な白色光が得られることを確認した。

【0061】一方、本発明との比較例10として、比較例1による赤色発光蛍光体を90日間保管した後に使用する以外は、上記した実施例10と同様にしてLEDランプを作製したところ、混合蛍光体の樹脂溶液中への分散工程で蛍光体の分離が認められ、また得られたLEDランプには発光ムラの発生が認められた。

## 【0062】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の赤色発光蛍光体によれば、例えば長波長紫外線で励起した際の赤色光の発光効率に優れるというLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, Sm蛍光体の特徴を活かした上で、保管時の吸湿などによる凝集を防ぐことができ、良好な分散性を長期間にわたって保持することが可能となる。従って、そのような赤色発光蛍光体を用いることによって、例えば長波長紫外線を励起起源とする発光装置の特性並びに品質の向上を図ることが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態による赤色発光蛍光体の構成を模式的に示す断面図である。

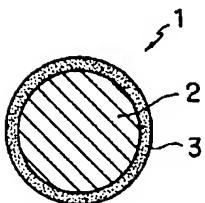
【図2】 本発明の発光装置をLEDランプに適用した一実施形態の概略構成を示す断面図である。

## 【符号の説明】

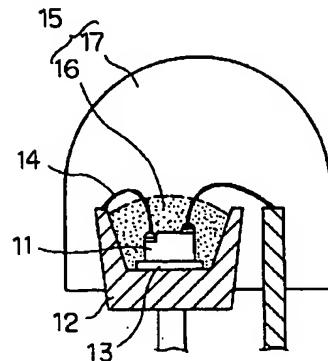
1……赤色発光蛍光体、2……蛍光体粒子、3……防湿

層, 11……紫外LEDチップ, 15……樹脂層, 16 ……プレディップ材

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 須藤 伸行  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 東  
芝電子エンジニアリング株式会社内

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CC03 CC04 CC05  
CC06 XA08 XA16 XA39 XA57  
XA64 YA62 YA63